第11講

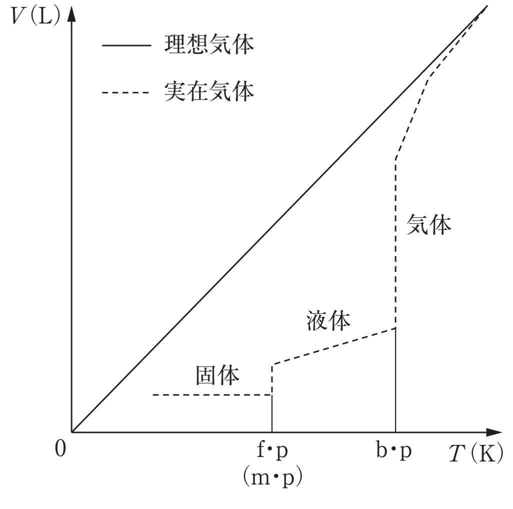
3　理想気体と実在気体

計算問題で扱う気体(理想気体)と，空気のように実在している気体(実在気体)は，何が違うのだろうか。また，実在気体を理想気体に近づけるには，どのような条件が必要になるのだろうか。

(1)　理想気体と実在気体の違い

通常，計算問題で扱う気体(理想気体)には，状態方程式 $PV=nRT$ が成立すると考える。それは第8講1で述べたように，分子間力と分子の体積(大きさ)が無視できる状態だからである。しかし，実在している気体(実在気体)には，分子間力と分子の体積(大きさ)が存在し，冷却すると凝縮や凝固により液体や固体に変化していく。

	理想気体	実在気体
分子間力	**なし**	**あり**
分子の体積(大きさ)	**なし**	**あり**
状態方程式 $PV=nRT$	厳密に成立する	成立しない
状態変化	なし	あり



©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

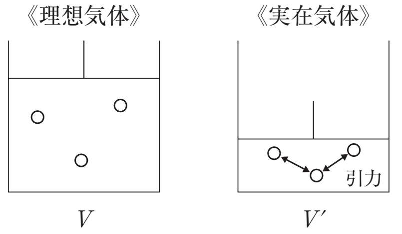
⑵　実在気体にあらわれるズレ

理想気体と実在気体のズレは1molあたりの$Z=\dfrac{PV}{RT}$とPの関係で表していく。

理想気体のZは1。

①分子間力の影響

分子間力がはたらくことにより，PT一定下では，実在気体のV′は理想気体のVに比べ小さい。よってZの値は1より小さくなる。

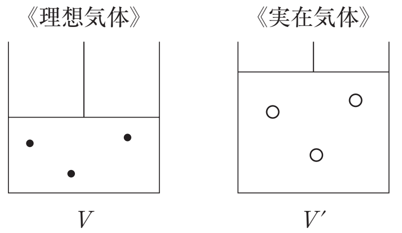


$V > V'$ より

$$\frac{PV}{RT} > \frac{PV'}{RT}$$

②分子の体積(大きさ)の影響

分子自身に体積(大きさ)があることにより，PT一定下では，実在気体のV′は理想気体のVに比べ大きい。よってZの値は1より大きくなる。



$V < V'$ より

$$\frac{PV}{RT} < \frac{PV'}{RT}$$

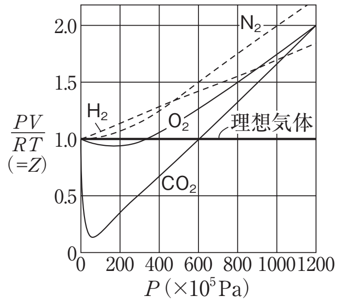
実在気体は，上述の①と②の影響により，理想気体のZからズレる。

・①の影響が②の影響を上回るとき

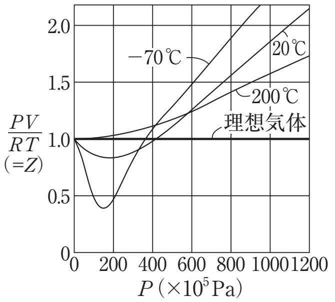
→Zは1より小さくなる。すなわちグラフは理想気体のものより下にズレる。

・②の影響が①の影響を上回るとき

→Zは1より大きくなる。すなわちグラフは理想気体のものより上にズレる。



＊Tはすべて一定



CH_4

⑶　実在気体を理想気体に近づける条件

実在気体を理想気体に近づけるには，分子間力と分子の体積（大きさ）の影響を小さくするとよい。

①高温

高温下では，気体分子の熱運動が激しいため，分子間力の影響が小さくなる。

②低圧

低圧下では，空間に存在する気体分子の数が少ない。よって気体の体積に対し，分子の体積は無視できるほど小さくなり，分子の体積（大きさ）の影響が小さくなる。

また，分子間の距離も大きいため，分子間力の影響も小さくなる。

⑷　実在気体の状態方程式（ファンデルワールスの状態方程式）

n（mol）の実在気体について考える。

気体の分子間力の影響に関する量を a とすると，実在気体の P' は理想気体の P に比べて $a\left(\frac{n}{V'}\right)^2$ だけ小さくなる。

よって

$$P = P' + a\left(\frac{n}{V'}\right)^2$$

が成立する。

また，気体分子の体積（大きさ）に関する量を b（L/mol）とすると，実在気体の V' は理想気体の V に比べて nb だけ大きくなる。

よって

$$V = V' - nb$$

が成立する。

以上を，理想気体の $PV = nRT$ に代入すると

$$\left\{\boldsymbol{P' + a\left(\frac{n}{V'}\right)^2}\right\}(\boldsymbol{V' - nb}) = \boldsymbol{nRT}$$

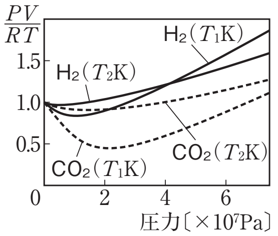
が導ける。これが実在気体の状態方程式である。

☆気体の計算の3パターン，混合気体の扱い方をマスターすれば，蒸気の計算も楽になるはずである。しっかり演習しよう。

第11講　演習問題

6

〔Ⅰ〕 次の文章を読み，問いに答えよ。



実在気体では理想気体の状態方程式が必ずしも成立しない。実在気体について，圧力をP，体積をV，気体定数をR，および温度をTとすると，(PV/RT)と圧力の関係は右の図のようになる。［　A　］温度では，分子の熱運動が小さくなり，分子間の引力の影響が大きくなるため，体積の実測値は理想気体と比べると［　B　］。

一方，圧力が高くなると［　C　］中の分子の数が多くなるため，理想気体と比べると実在気体の体積は［　D　］。実在気体でも［　E　］の状態では，理想気体からのずれは小さい。したがって，右図の曲線における温度T_1はT_2よりも［　F　］。またT_1Kで6.0×10^7Paのもとでは水素(H_2)の体積は二酸化炭素(CO_2)の体積よりも［　G　］。

問　［　A　］～［　G　］にあてはまる最も適した語句をa)～l)からそれぞれ選べ。
　同じ選択肢を何度用いてもよい。正解が複数ある場合，あるいは正解がない場合はmとせよ。

a)　大きい　　b)　小さい　　c)　高い　　d)　低い　　e)　等しい

f)　低温で低圧　　g)　低温で高圧　　h)　高温で低圧

i)　高温で高圧　　j)　単位圧力　　k)単位体積　　l)　単位質量

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

〔Ⅱ〕　文中の〔　(ア)　〕～〔　(オ)　〕に適切な数字および記号を記せ。なお,〔　(ウ)　〕～〔　(オ)　〕は有効数字３桁で答えよ。

実在気体1.00 molが占める体積Vの，同じ圧力・温度における理想気体1.00 molが占める体積Viに対する比をZとすると，$Z=\dfrac{V}{Vi}$と表される。またViを気体定数R，温度T，圧力Pで表すと〔　(ア)　〕となるので, 上式は$Z=$〔　(イ)　〕と書き換えることができる。したがって, 1.00 molの理想気体とみなせる気体であれば気体の種類に関わらずZの値は1.00になる。

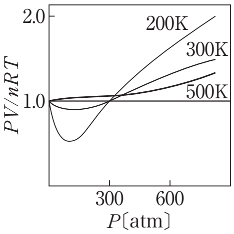
クリプトンおよびプロパンの標準状態(0℃，1.01×10^5Pa)における体積を測定すると，それぞれ22.4 Lおよび21.8 Lであった。これらより, それぞれのZの値はクリプトンが〔　(ウ)　〕, プロパンが〔　(エ)　〕と計算できる。

実在気体の状態方程式の１つとして次の式で表されるファンデルワールスの式がある。

$$\left\{P+\frac{n^2a}{V^2}\right\}(V-nb)=nRT$$

ここで，nは物質量，aおよびbはファンデルワールス定数である。実在気体は理想気体と異なり，気体分子同士の引力の原因となる分子間力が存在する。また，実在気体では気体分子自身の体積が無視できないため，その分だけ気体分子が自由に動ける体積が減少する。したがってプロパンのファンデルワールス定数を$a=8.78\ \mathrm{m^6\cdot Pa/mol^2}$および$b=8.45\times10^{-2}$ L/molとすると，１分子のプロパンの占める体積は〔　(オ)　〕$\mathrm{nm^3}$と計算できる。

第11講　確認テスト



1　ファンデルワールス力は極性のない気体分子間にも作用する。理想気体では，$PV=nRT$ より PV/nRT の値は１となるが，実在気体ではファンデルワールス力がはたらくため，１からずれる。図は一定温度でメタンに圧力をかけたときの PV/nRT の値をグラフにしたものである。温度が500Kのとき，PV/nRT の値は１より大きく，圧力をかけるとしだいに大きくなる。この現象に関する記述【1】～【5】について，正しいものの組み合わせはどれか。

【1】　500Kでは，気体分子の運動エネルギーはファンデルワールス力のエネルギーより常に小さい。

【2】　500Kでは，ファンデルワールス力は圧力が高いほど大きい。

【3】　500Kでは，気体分子の大きさによる効果は無視できる。

【4】　500Kでは，気体分子の大きさによる効果はファンデルワールス力より大きい。

【5】　500Kでは，気体分子の運動エネルギーが大きいため，ファンデルワールス力は無視できる。

㋐　1，4　　㋑　1，5　　㋒　2，4　　㋓　4，5

2　**1**の図で，温度が200Kと300Kのとき，PV/nRT の値は，圧力をかけると減少するが，さらに高圧条件では１より大きくなる。この現象に関する記述【1】～【5】について正しいものの組み合わせはどれか。

【1】　200Kでは，100atm付近でファンデルワールス力による効果が大きくなる。

【2】　300Kでは，200Kよりファンデルワールス力が小さいため，高圧になるほど気体分子の体積による効果が大きく現れる。

【3】　200Kでは運動エネルギーが小さいため，ファンデルワールス力による効果と気体分子の体積による効果が共に300Kより大きく現れる。

【4】　200Kでは，気体分子の体積による効果は無視できる。

【5】　300Kでは，気体分子の体積による効果は無視できる。

㋐　1，3　　㋑　1，5　　㋒　3，4　　㋓　4，5

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第11講　演習問題

6

〔Ⅰ〕 A　d　　B　b　　C　k　　D　a　　E　h　　F　d　　G　a

〔Ⅱ〕 (ア) $\dfrac{RT}{P}$　　(イ) $\dfrac{PV}{RT}$　　(ウ) 1.00　　(エ) 0.973　　(オ) 1.40×10^{-1}

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第11講　確認テスト

1　㋓

2　㋐

【解説】

1　与えられたグラフより，500Kでは$\frac{PV}{nRT}$が1より大きいため，分子間力(ファンデルワールス力)の影響より，分子の体積(大きさ)の影響の方が大きいことがわかる。それは熱運動エネルギーが大きく，分子間力を無視できる状態であることを表している。

2　200Kと300Kにおいて，低圧では圧力を加えるほど$\frac{PV}{nRT}$が小さくなる。それは，分子間力の影響が大きいためである。200Kのグラフでは100atmあたりで，そのピークを迎えていることがわかる。

　また，高圧では圧力を加えるほど$\frac{PV}{nRT}$が大きくなっている。これは，分子の体積の影響が大きいためである。

　いずれにしても300Kのほうがそれらの影響は少なく，理想気体に近いことがわかる。